

h)

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-372663

(43)公開日 平成4年(1992)12月25日

(51) Int.Cl.  
C 0 9 B 47/04  
G 0 3 G 5/06

識別記号  
3 7 1

序内整理番号  
8619-4H  
8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数17(全 17 頁)

(21)出願番号 特願平3-175789

(22)出願日 平成3年(1991)6月21日

(71)出願人 000005496

富士ゼロツクス株式会社  
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 頼田 克己

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 大門 克己

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

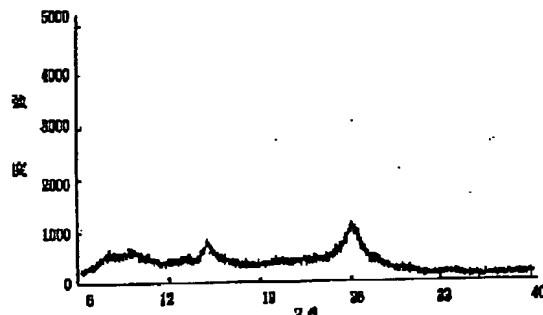
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フタロシアニン混合結晶及びそれを用いた電子写真感光体

## (57)【要約】

【目的】 繰り返し安定性、環境安定性に優れた高感度の電子写真感光体を作製するのに適したオキシチタニウムフタロシアニンを含む混合結晶、およびそれを用いた電子写真感光体を提供する。

【構成】 フタロシアニン混合結晶は、オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンとからなり、ブレック角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )に $27.2^\circ$ に最も強い回折ピークを有するものが例示される。このフタロシアニン混合結晶を電荷発生材料として用いて形成された電子写真感光体は、高感度で、繰り返し安定性および環境安定性に優れている。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶。

【請求項2】 オキシチタニウムフタロシアニンとクロルガリウムフタロシアニンとからなる請求項1に記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項3】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 27.2°に最も強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項4】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 8.9°および27.0°に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項5】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 9.3°、10.6°、13.3°、15.1°および26.3°に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項6】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.4°、11.1°、17.9°、20.1°、26.6°および29.2°に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項7】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.5°、16.7°、22.1°、24.7°、25.6°および28.6°に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項8】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.6°、16.7°、22.5°、24.2°、25.3°および28.6°に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項9】 オキシチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項10】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.6°、16.4°、22.4°、25.5°および28.6°に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化インジウムフタロシアニンとからな

る請求項1記載の混合結晶。

【請求項11】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.6°、10.6°、15.2°、26.3°および28.7°に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化インジウムフタロシアニンとからなる請求項1記載の混合結晶。

【請求項12】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.5°、11.1°、18.1°、20.3°、26.7°および29.2°に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化インジウムフタロシアニンとからなる請求項1記載の混合結晶。

【請求項13】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 9.4°、15.2°、26.4°および27.4°に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化インジウムフタロシアニンとからなる請求項1記載の混合結晶。

【請求項14】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.4°、16.6°、25.3°および28.2°に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化インジウムフタロシアニンとからなる請求項1記載の混合結晶。

【請求項15】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.3°、16.7°、25.3°および27.8°に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化インジウムフタロシアニンとからなる請求項1記載の混合結晶。

【請求項16】 導電性支持体上に、オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶を電荷発生材として含有する感光層を設けてなることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項17】 フタロシアニン混合結晶が、請求項2ないし請求項15記載のフタロシアニン混合結晶から選択された少なくとも1種である請求項16記載の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の技術分野】 オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンとの混合結晶およびそれを含有する電子写真感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近赤外に感度をもつ電子写真感光体の電荷発生材としては、スクエアリリウム顔料、ビスアゾ顔料、フタロシアニン顔料等が知られているが、これらの

うち、オキシチタニウムフタロシアニンは、高感度を示すので、近年特に注目されており、そして、種々の結晶型のものが電子写真感光体の電荷発生材として有効なものとして提案されている。たとえば、特開昭61-217050号公報には $\alpha$ 型のものが、特開昭59-49544号公報には $\beta$ 型のものが、特開昭62-256865号公報にはC型のものが、特開昭62-67094号公報にはD型のものが、特開昭64-17066号公報にはY型のものが、特開平1-299874には $\gamma$ 型のものが、特開平2-99969号公報には $\nu$ 型のものが、開示されている。また、X線回折スペクトルにおいて、 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ 付近にピークを有するものとして、上記D型、Y型、 $\gamma$ 型のものが知られている。一方、ガリウムフタロシアニンについては、特開平1-221459号公報に、また、インジウムフタロシアニンについては、特開昭60-59355号及び同61-124951号公報に、それぞれ電子写真感光体の電荷発生材として有効であることが報告されている。また、特開平1-142658号、同1-221461号、同2-70763号、同2-170166号、同2-272067号および同特開平2-280169号公報には、オキシチタニウムフタロシアニンと他のフタロシアニンとの混合結晶、あるいは、単純混合したもの電子写真感光体の電荷発生材として用いることが開示されている。しかしながら、オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンとの混合結晶については何ら報告されていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記種々のオキシチタニウムフタロシアニンおよび混合結晶は、電荷発生材として有用なものであるが、未だ十分なものではない。たとえば、特開昭62-67094号公報に記載の、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 27.3°に最も強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンは、非常に高感度ではあるが、繰り返し安定性、塗布溶液中の結晶型の安定性、分散性等に問題があった。従来、この問題を解決する方法として、少量の置換フタロシアニンを混合する方法(たとえば、特開平3-9962号、特公昭55-27583号、特公昭54-44684号公報等)が提案されており、その場合、置換フタロシアニンは無置換フタロシアニンと結晶型が著しく異なり、混合することにより電子写真特性が低下してしまう等、新たな問題が生じる。

【0004】したがって、本発明の目的は、繰り返し安定性、環境安定性に優れた高感度の電子写真感光体を作製するのに適したオキシチタニウムフタロシアニンを含む混合結晶を提供することにある。本発明の他の目的は、繰り返し安定性、環境安定性に優れた高感度の電子写真感光体を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、これらの問題を解決し、電子写真特性、生産性に優れた電子写真感光体を開発すべく、種々のフタロシアニンの結晶型について検討した結果、ハロゲン化ガリウムフタロシアニン及びハロゲン化インジウムフタロシアニンがオキシチタニウムフタロシアニンと非常に類似した結晶型を有していることを見いたした。そして、これ等のフタロシアニン類は、それ等が類似した結晶型を有しているために混合結晶が形成でき、混合比により結晶型がコントロールでき、さらに、これらの新規な混合結晶は、結晶型の安定性、分散性、感度等、電子写真感光体に非常に適していることを見いたし、本発明を完成するに至った。

【0006】本発明のフタロシアニン混合結晶は、オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンとからなることを特徴とする。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のフタロシアニン混合結晶において、オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとからなる混合結晶についての好ましいものは、X線回折スペクトルにおいて、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )に27.2°に最も強い回折ピークを有するものがあげられる。また、好ましい具体例として、次の強い回折ピークを有するものをあげることができる。

【0008】(a) プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 8.9°および27.0°に強い回折ピークを有するもの。(b) プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 9.3°、10.6°、13.3°、15.1°および26.3°に強い回折ピークを有するもの。(c) プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.4°、11.1°、17.9°、20.1°、26.6°および29.2°に強い回折ピークを有するもの。(d) プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.5°、16.7°、22.1°、24.7°、25.6°および28.6°に強い回折ピークを有するもの。(e) プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.6°、16.7°、22.5°、24.2°、25.3°および28.6°に強い回折ピークを有するもの。

【0009】またオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化インジウムフタロシアニンとからなる混合結晶についての好ましいものは、オキシチタニウムフタロシアニンとクロルインジウムフタロシアニンとからなる混合結晶である。また、好ましい具体例として、次の強い回折ピークを有するものをあげることができる。(f) プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.6°、16.4°、22.4°、25.5°および28.6°に強い回折ピークを有するもの。(g) プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.6°、10.6°、15.2°、26.3°および28.7°に強い回折ピークを有するもの。

【0010】(h) プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.5°、1

1. 1°、18. 1°、20. 3°、26. 7°および29. 2°に強い回折ピークを有するもの。(1) ブラック角( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) = 9. 4°、15. 2°、26. 4°および27. 4°に強い回折ピークを有するもの。(j) ブラック角( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) = 7. 4°、16. 6°、25. 3°および28. 2°に強い回折ピークを有するもの。(k) ブラック角( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) = 7. 3°、16. 7°、25. 3°および27. 8°に強い回折ピークを有するもの。

【0010】本発明の上記フタロシアニン混合結晶は、オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンとを用いて作製される。オキシチタニウムフタロシアニンは、フタロニトリルと四塩化チタンとを適当な有機溶媒中で反応させたのち加水分解する方法、ジイミノイソインドリンとチタニウムテトラアルコキサイドとを適当な有機溶媒中で反応させる方法など公知の方法で合成することができる。また、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンおよびハロゲン化インジウムフタロシアニンは、トリハロゲン化ガリウムまたはトリハロゲン化インジウムとフタロニトリルあるいはジイミノイソインドリンとを適当な有機溶媒中で反応させる方法など、公知の方法で合成することができる。

【0011】本発明のフタロシアニン混合結晶は、オキシチタニウムフタロシアニンと、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンとを適当な比率で混合し、ポールミル、サンドミル、ニーダー、乳鉢等を用いて乾式粉碎、あるいはソルトミリングなどのミリング処理を行ない、明確なX線回折ピークを示さなくなるまで粉碎するか、あるいは、それぞれのフタロシアニンを単独で非晶化した後に混合し、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、ベンゼン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、あるいは、これら有機溶剤の混合溶剤、あるいは、これら有機溶剤と水との混合溶剤等を用いて処理することにより得られる。非晶化処理の前にあらかじめジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン(THF)、塩化メチレン、スルホラン等の溶剤中でオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンをなじませておくことも有効である。また、溶剤に用いる溶剂量、処理時間に特に制限はなく、ポールミル、サンドミルなどを用いてミリングしながら処理することも効果的である。

【0012】本発明のフタロシアニン混合結晶は、電子

写真用の電荷発生材として有用であり、繰り返し安定性、環境安定性の優れた電子写真感光体を得ることができる。次に本発明のオキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニン混合結晶を用いた感光体の構成例を図39、40を参照して説明する。

【0013】第39図および第40図は、本発明の電子写真感光体の層構成を示す模式図である。第39図(a)～(d)は、感光層が積層型構成を有する例であって、(a)においては、導電性支持体1上に電荷発生層2が形成され、その上に電荷輸送層3が設けられており、(b)においては、導電性支持体1上に電荷輸送層3が設けられ、その上に電荷発生層2が設けられている。また、(c)および(d)においては、導電性支持体1上に下引き層4が設けられている。また第40図は、感光層が単層構造を有する例であって、(a)においては、導電性支持体1上に光導電層5が設けられており、(b)においては、導電性支持体1上に下引き層4がおよび光導電層5が設けられている。

【0014】本発明の電子写真感光体が、第39図に記載のごとき積層型構造を有する場合において、電荷発生層は、上記オキシチタニウムフタロシアニン-ハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニン混合結晶、及び結着樹脂から構成される。結着樹脂は、広範な絶縁性樹脂から選択することができ、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルビレン等の有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい結着樹脂としては、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の重総合体等)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルビリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂をあげることができる。

【0015】電荷発生層は、上記結着樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に、上記オキシチタニウムフタロシアニン-ハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニン混合結晶を分散させて塗布液を調製し、それを導電性支持体の上に塗布することによって形成することができる。その場合、使用するオキシチタニウムフタロシアニン-ハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニン混合結晶と結着樹脂との配合比は、40:1～1:10、好ましくは10:1～1:4である。オキシチタニウムフタロシアニン-ハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニン混合結晶の比率が高すぎる場合には、塗布液の安定性が低下し、低する場合には、感度が低下するので、上記範囲に設定す

るのが好ましい。

【0016】使用する溶剤としては、下層を溶解しないものから選択するのが好ましい。具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族炭化水素等を用いることができる。

【0017】塗布液の塗布は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ピードコーティング法、ワイヤーパーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法等のコーティング法を用いることができる。また、乾燥は、高温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、50～200℃の温度で5分～2時間の範囲で静止又は送風下で行うことができる。また、電荷発生層の膜厚は、通常、0.05～5μm程度になるように塗布される。

【0018】電荷輸送層は、電荷輸送材料及び結着樹脂より構成される。電荷輸送材料としては、例えは、アントラセン、ビレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環を有する化合物、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化合物、エナミン化合物、スチルベン化合物等、公知のものならば如何なるものでも使用することができる。更にまた、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリ-N-ビニルフェニルアントラセン、ポリビニルビレン、ポリビニルアクリシン、ポリビニルアセナフチレン、ポリグリジルカルバゾール、ビレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂等の光導電性ポリマーがあげられ、これ等はそれ自体で層を形成してもよい。また、結着樹脂としては、上記した電荷発生層に使用されるものと同様な絶縁性樹脂が使用できる。

【0019】電荷輸送層は、上記電荷輸送材料と結着樹脂及び上記と同様な下層を溶解しない有機溶剤とを用いて塗布液を調製した後、同様に塗布して形成することができる。電荷輸送材料と結着樹脂との配合比(重量部)は、通常5:1～1:5の範囲で設定される。また、電荷輸送層の膜厚は、通常5～50μm程度に設定される。

【0020】電子写真感光体が、第40図に記載のごとき単層構造を有する場合においては、感光層は上記のオキシチタニウムフタロシアニン-ハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニン混合結晶が、電荷輸送材料及び結着樹脂よりなる層に分散された構成を有する光導電層よりなる。その場合、電荷輸送材料と結着樹脂との配合比は、1:20～5:

1、上記フタロシアニン混合結晶と電荷輸送材料との配合比は、1:10～10:1程度に設定するのが好ましい。電荷輸送材料及び結着樹脂は、上記と同様なものが使用され、上記と同様にして光導電層が形成される。

【0021】導電性支持体としては、電子写真感光体として使用することが公知のものならば、如何なるものでも使用することができる。本発明において、導電性支持体上に下引き層が設けられてもよい。下引き層は、導電性支持体からの不必要的電荷の注入を阻止するために有効であり、感光層の帶電性を高める作用がある。さらに感光層と導電性支持体との密着性を高める作用もある。下引き層を構成する材料としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロドン、ポリビニルビリシン、セルロースエーテル類、セルロースエステル類、ポリアミド、ポリウレタン、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スター-チアセテート、アミノ澱粉、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、有機ジルコニウム化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物、有機チタニル化合物、シランカップリング剤等があげられる。下引き層の膜厚は、0.05～2μm程度に設定するのが好ましい。

### 【0022】

#### 【実施例】合成例1

1. 3-ジイミノイソインドリン30部、チタニウムテトラブトキシド17部を1-クロルナフタレン200部中に入れ、窒素気下流190℃において5時間反応させたのち、生成物をろ過し、アンモニア水、水、アセトンで洗浄し、オキシチタニウムフタロシアニン40部を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図1に示す。

#### 【0023】合成例2

1. 3-ジイミノイソインドリン30部、三塩化ガリウム9.1部をキノリン230部に入れ、窒素気流下200℃において3時間反応させたのち、生成物をろ過し、アセトン、メタノールで洗浄したのち、乾燥して、クロルガリウムフタロシアニン結晶28部を得た。得られたクロルガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図2に示す。

#### 【0024】合成例3

1. 3-ジイミノイソインドリン30部、三塩化インジウム12.3部をキノリン230部に入れ、窒素気流下200℃において5時間反応させたのち、生成物をろ過

し、アセトン、メタノールで洗浄したのち、乾燥して、クロルインジウムフタロシアニン結晶16.2部を得た。得られたクロルインジウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図3に示す。

## 【0025】実施例1

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶9部と合成例2で得たクロルガリウムフタロシアニン結晶1部を、自動乳鉢（ヤマト科学製、LABO-MILL UT-21）を用いて10時間粉碎した。粉碎後の粉末X線回折図を、図4に示す。

## 【0026】実施例2

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶5部と合成例2で得たクロルガリウムフタロシアニン結晶5部を、自動乳鉢（ヤマト科学製、LABO-MILL UT-21）を用いて10時間粉碎した。粉碎後の粉末X線回折図を、図5に示す。

## \*【0027】実施例3

実施例1で得た混合結晶0.5部を塩化メチレン15部、1mmφのガラスピーズ30gと共に容積100部のガラス容器に入れ、150rpmで24時間ミリングしたのち、結晶をろ過、乾燥して、0.4部の本発明のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図6に示す。

## 【0028】実施例4～16

10 处理する混合結晶、溶剤の組合せを、表1に示す組合せとした以外は、実施例3と同様にして溶剤処理を行った。各実施例において用いた混合結晶および得られた混合結晶の粉末X線回折図の関係をまとめて表1に示す。

## 【0029】

## 【表1】

\*

実施例No.	用いた混合結晶	用いた溶剤	粉末X線回折図
実施例4	実施例1	モノクロロベンゼン	第6図と同様
実施例5	実施例1	THF	第6図と同様
実施例6	実施例1	メチルエチルケトン	第6図と同様
実施例7	実施例1	エチレングリコール	第7図
実施例8	実施例1	DMF	第6図と同様
実施例9	実施例1	水/モノクロロベンゼン=1/14	第6図と同様
実施例10	実施例2	塩化メチレン	第8図
実施例11	実施例2	モノクロロベンゼン	第9図
実施例12	実施例2	THF	第10図
実施例13	実施例2	メチルエチルケトン	第10図と同様
実施例14	実施例2	エチレングリコール	第11図
実施例15	実施例2	DMF	第10図と同様
実施例16	実施例2	水/モノクロロベンゼン=1/14	第9図と同様

## 【0030】実施例17

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶9部と合成例3で得たクロルインジウムフタロシアニン結晶1部を、自動乳鉢（ヤマト科学製、LABO-MILL UT-21）を用いて10時間粉碎した。粉碎後の粉末X線回折図を、図12に示す。

## 【0031】実施例18

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶5部と合成例3で得たクロルインジウムフタロシアニン結晶5部を、自動乳鉢（ヤマト科学製、LABO-MILL UT-21）を用いて10時間粉碎した。粉碎後の粉末X線回折図を、図13に示す。

## 【0032】実施例19

実施例1で得た混合結晶0.5部を塩化メチレン15部、1mmφのガラスピーズ30gと共に容積100部のガラス容器に入れ、150rpmで24時間ミリングしたのち、結晶をろ過、乾燥して、0.4部の本発明のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルインジウムフタロシアニン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図14に示す。

## 【0033】実施例20～32

処理する混合結晶、溶剤の組合せを、表2に示す組合せとした以外は、実施例3と同様にして溶剤処理を行った。各実施例において用いた混合結晶および得られた混合結晶の粉末X線回折図の関係をまとめて表2に示す。

【表2】

実施例No.	用いた混合結晶	用いた溶剤	粉末X線回折図
実施例20	実施例17	モノクロロベンゼン	第15図
実施例21	実施例17	THF	第14図と同様
実施例22	実施例17	メチルエチルケトン	第14図と同様
実施例23	実施例17	エチレングリコール	第16図
実施例24	実施例17	DMF	第14図と同様
実施例25	実施例17	水／モノクロロベンゼン=1/14	第17図
実施例26	実施例18	塩化メチレン	第18図
実施例27	実施例18	モノクロロベンゼン	第18図と同様
実施例28	実施例18	THF	第18図と同様
実施例29	実施例18	メチルエチルケトン	第18図と同様
実施例30	実施例18	エチレングリコール	第19図
実施例31	実施例18	DMF	第18図と同様
実施例32	実施例18	水／モノクロロベンゼン=1/14	第18図と同様

## 【0035】比較例1

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶10部を用いた以外は、実施例1と同様にして粉碎処理を行った。粉碎後の粉末X線回折図を、図20に示す。

## 【0036】比較例2

粉碎時間を1時間にした以外は、比較例1と同様にして粉碎処理を行った。粉碎後の粉末X線回折図を、図21に示す。

## 【0037】比較例3

合成例2で得たクロル化ガリウムフタロシアニン結晶1

0部を用いた以外は、実施例1と同様にして粉碎処理を行った。粉碎後の粉末X線回折図を、図22に示す。

## 【0038】比較例4～16

処理する結晶、溶剤の組合せを、表3に示す組合せとした以外は、実施例3と同様にして溶剤処理を行った。各比較例において用いたフタロシアニン結晶および処理後の結晶の粉末X線回折図の関係をまとめて表3に示す。

30 【0039】

## 【表3】

比較例No.	用いた結晶	用いた溶剤	粉末X線回折図
比較例4	比較例1	塩化メチレン	第23図
比較例5	比較例1	メチルエチルケトン	第23図と同様
比較例6	比較例1	エチレングリコール	第7図と同様
比較例7	比較例1	DMF	第23図と同様
比較例8	比較例1	水／モノクロロベンゼン=1/14	第24図
比較例9	比較例2	塩化メチレン	第6図と同様
比較例10	比較例3	塩化メチレン	第25図
比較例11	比較例3	モノクロロベンゼン	第26図
比較例12	比較例3	THF	第26図と同様
比較例13	比較例3	メチルエチルケトン	第26図と同様
比較例14	比較例3	エチレングリコール	第27図
比較例15	比較例3	DMF	第26図と同様
比較例16	比較例3	水／モノクロロベンゼン=1/14	第26図と同様

## 【0040】比較例17

合成例3で得たハロゲン化インジウムフタロシアニン結晶10部を用いた以外は、実施例1と同様にして粉碎処理を行った。粉碎後の粉末X線回折図を、図28に示す。

## 【0041】比較例18～21

処理する結晶、溶剤の組合せを、表4に示す組合せとし\*

\*た以外は、実施例19と同様にして溶剤処理を行った。

各比較例において用いたフタロシアニン結晶および処理後の結晶の粉末X線回折図の関係をまとめて表4に示す。

## 【0042】

## 【表4】

比較例No.	用いた結晶	用いた溶剤	粉末X線回折図
比較例18	比較例17	塩化メチレン	第29図
比較例19	比較例17	THF	第29図と同様
比較例20	比較例17	エチレングリコール	第29図と同様
比較例21	比較例17	DMF	第29図と同様

## 【0043】比較例22

フタロジニトリル97.5部をα-クロロナフタレン75.0部中に加え、窒素気流下よく攪拌したのち四塩化チタン2.2部を滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、200℃で3時間反応した。反応終了後100℃まで放冷し、析出した結晶をろ過し、あらかじめ100℃に加熱しておいたα-クロロナフタレン200部で洗浄し、さらに、α-クロロナフタレン300部、メタノール300部で洗浄した。ついで、メタノール800部に分散させ、還流温度で1時間懸洗し、結晶をろ過したのち、蒸留水700部に分散させ、60℃で1時間懸洗した。この水洗を10回繰り返した。最終ろ液のpHは6.0であった。得られたウエットケーキをフリーズドライして、オキシチタニウムフタロシアニン結晶70部を得

た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図30に示す。

【0044】次に、本発明のフタロシアニン混合結晶と、従来の結晶型とを比較する。実施例10で得られたフタロシアニン混合結晶の赤外吸収スペクトルを図31に、熱重量分析を図32に示す。また、比較例8で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の赤外吸収スペクトルを図33に、熱重量分析を図34に示し、比較例17で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の赤外吸収スペクトルを図35に、熱重量分析を図36に示し、合成例2で得られたクロルガリウムフタロシアニン結晶の赤外吸収スペクトルを図37に示す。これらの図から、本発明のフタロシアニン混合結晶は、従来の結晶型と異なることが明確である。

## 【0045】実施例33

比較例1で得られた非晶型オキシチタニウムフタロシアニン結晶0.25部と、実施例11で得られた混合結晶0.25部を混合した以外は、実施例3と同様にして溶剤処理を行った。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図38に示す。

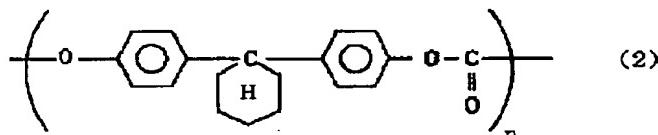
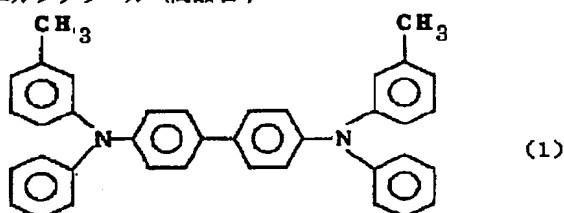
## 【0046】実施例34

アルミニウムメッキ板上に、有機ジルコニウム化合物（商品名；オルガチックスZC540、松本製薬（株）製）10部、シランカップリング材（商品名；A1110、日本ユニカ（株）製）2部、イソプロピルアルコール30部、n-ブタノール30部からなる塗布液を用いて浸漬コーティング法で塗布し、150°Cにおいて5分間加熱乾燥して、膜厚0.1μmの下引き層を形成した。次に、この下引き層上に、実施例3で得たオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶0.1部をポリビニルブチラール（商品名；\*

\*エスレックBM-S、積水化学（株）製）0.1部及びシクロヘキサン10部と混合し、ガラスピーズと共にペイントシェーカーで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を浸漬コーティング法で塗布し、100°Cにおいて5分間加熱乾燥し、膜厚0.2μmの電荷発生層を形成した。次に、下記化合物（1）1部と下記構造式（2）で示されるポリ（4,4-シクロヘキシリデンジフェニレンカーボネート）1部を、モノクロロベンゼン8部に溶解し、得られた塗布液を、電荷発生層が形成されたアルミニウム基板上に浸漬コーティング法で塗布し、120°Cにおいて1時間加熱乾燥し、膜厚1.5μmの電荷輸送層を形成した。得られた電子写真感光体を、常温恒温（20°C、40%RH）の環境下で、フラットプレートスキャナーを用いて、次の測定を行った。

## 【0047】

## 【化1】



【0048】VDDP : -6.0KVのコロナ放電を行って負帯電させ、1秒後の表面電位。dV/dE : バンドバスフィルターを用いて780nmに分光した光での電位の減衰率。VRP : 50erg/cm<sup>2</sup>の白色光を0.5秒照射した後の表面電位。△VDDP : 上記帶電、露光を1000回繰り返した後のVDDPと初期のVDDPの変動量。△VRP : 上記帶電、露光を1000回繰り返した後のVRPと初期のVRPの変動量。結果を表5に示す。

## 【0049】実施例35～41

電荷発生層に用いる電荷発生材を、表5に示すものに代えた以外は、実施例34と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。結果を表5に示す。

## 【0050】比較例23～28

電荷発生層に用いる電荷発生材を、表5に示すものに代えた以外は、実施例34と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。結果を表5に示す。

## 【0051】実施例42

実施例34におけるオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶の代わりに、実施例19で得たオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶0.1部を用いた以外は、実施例34と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。結果を表5に示す。

## 【0052】実施例43～47

電荷発生層に用いる電荷発生材を、表5に示すものに代えた以外は、実施例34と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。結果を表5に示す。

## 【0053】比較例29～31

電荷発生層に用いる電荷発生材を、表5に示すものに代えた以外は、実施例34と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。結果を表5に示す。

## 【0054】

## 【表5】

17

18

電荷発生材	電子写真感光体初期特性			耐久性	
	V <sub>DDP</sub> (V)	dVdE (Vcm/erg)	V <sub>RP</sub> (V)	ΔV <sub>ddp</sub> (V)	ΔV <sub>RP</sub> (V)
実施例34	実施例3	-500	77	-12	20
実施例35	実施例7	-480	73	-15	30
実施例36	実施例8	-480	107	-10	15
実施例37	実施例10	-490	105	-10	10
実施例38	実施例12	-520	80	-15	10
実施例39	実施例14	-450	72	-15	15
実施例40	実施例15	-520	81	-12	13
実施例41	実施例16	-550	75	-13	20
実施例42	実施例19	-480	70	-10	15
実施例43	実施例20	-500	75	-10	20
実施例44	実施例23	-450	60	-20	30
実施例45	実施例25	-500	120	-10	10
実施例46	実施例26	-490	85	-15	20
実施例47	実施例30	-450	95	-15	25
比較例23	比較例6	-450	34	-30	50
比較例24	比較例7	-500	70	-11	10
比較例25	比較例9	-520	63	-13	30
比較例26	比較例10	-520	62	-15	25
比較例27	比較例14	-470	50	-18	30
比較例28	比較例16	-500	58	-20	30
比較例29	比較例4	-480	65	-11	20
比較例30	比較例19	-520	60	-30	50
比較例31	比較例21	-430	80	-20	40

## 【0055】

【発明の効果】本発明のオキシチタニウムフタロシアニン-ハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンよりなる混合結晶は、新規な結晶型のものであって、電子写真感光体の電荷発生材として優れたものであり、高い感度、優れた繰り返し安定性、および低温下での優れた環境安定性を有する電子写真感光体を作製することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 オキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図2】 クロルガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図3】 クロルインジウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図4】 実施例1のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図5】 実施例2のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図6】 実施例3のオキシチタニウムフタロシアニン

—クロルガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図7】 実施例7のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図8】 実施例10のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図9】 実施例11のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図10】 実施例12のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図11】 実施例14のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図12】 実施例17のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルインジウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図13】 実施例18のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルインジウムフタロシアニン混合結晶の粉末

19

## X線回折図。

【図14】 実施例19のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルインジウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図15】 実施例20のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルインジウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図16】 実施例23のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルインジウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図17】 実施例25のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルインジウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図18】 実施例26のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルインジウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図19】 実施例30のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルインジウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図20】 比較例1のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図21】 比較例2のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図22】 比較例3のクロルガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図23】 比較例4のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図24】 比較例8のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図25】 比較例10のクロルガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図26】 比較例11のクロルガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図27】 比較例14のクロルガリウムフタロシアニ

ン混合結晶の粉末X線回折図。

【図28】 比較例17のハロゲン化インジウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図29】 比較例18のハロゲン化インジウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図30】 比較例22のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図31】 実施例10のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶の赤外吸収スペクトル図。

【図32】 実施例10のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶の熱重量分析図。

【図33】 比較例8のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の赤外吸収スペクトル図。

【図34】 比較例8のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の熱重量分析図。

【図35】 比較例17のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の赤外吸収スペクトル図。

【図36】 比較例17のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の熱重量分析図。

【図37】 クロルガリウムフタロシアニン結晶の赤外吸収スペクトル図。

【図38】 実施例33のオキシチタニウムフタロシアニン-クロルガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

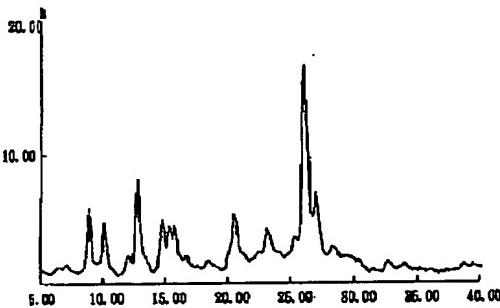
【図39】 本発明の電子写真感光体の層構成を示す模式図。

【図40】 本発明の電子写真感光体の他の層構成を示す模式図。

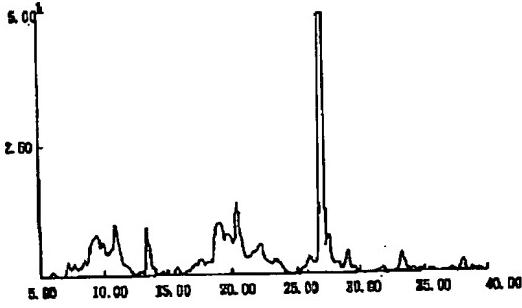
## 【符号の説明】

1…導電性支持体、2…電荷発生層、3…電荷輸送層、  
4…下引き層、5…光導電層。

【図1】



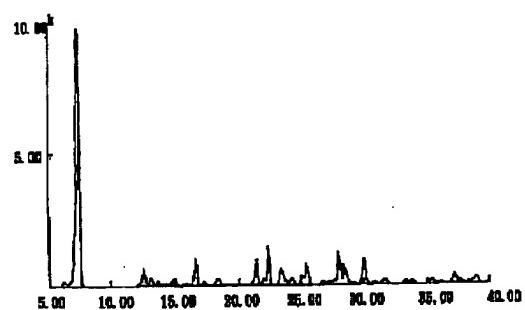
【図2】



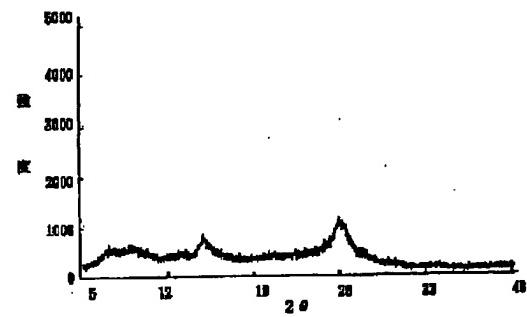
(12)

特開平4-372663

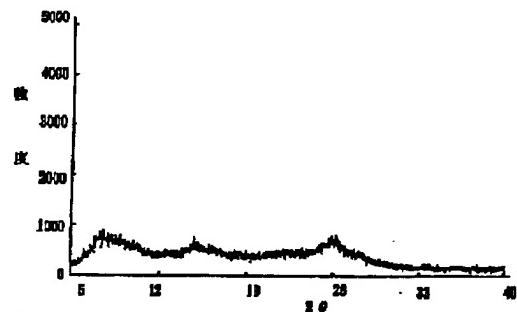
【図3】



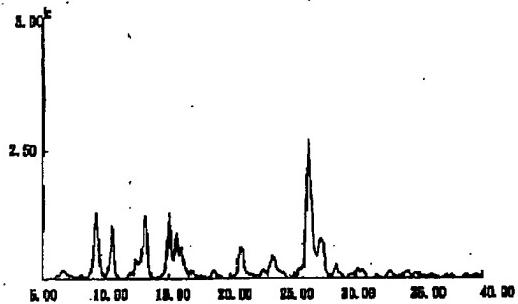
【図4】



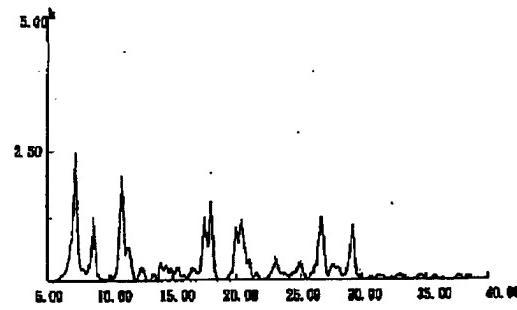
【図5】



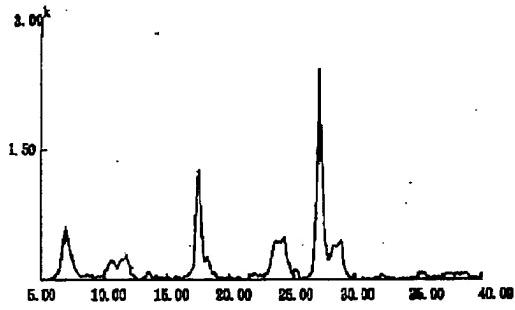
【図6】



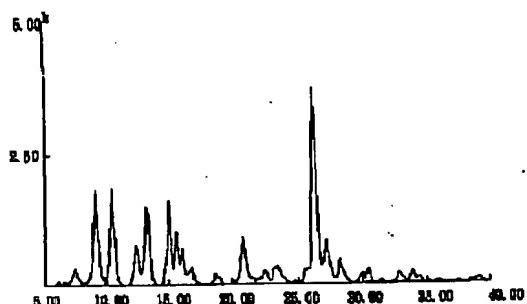
【図7】



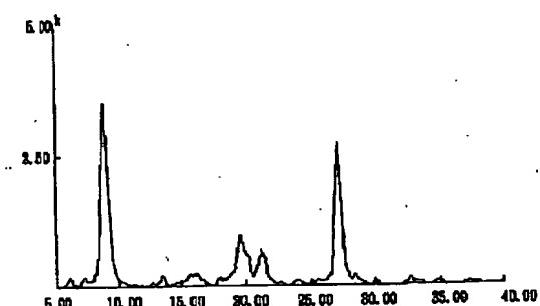
【図8】



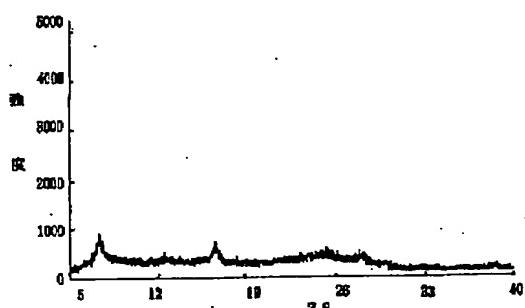
【図9】



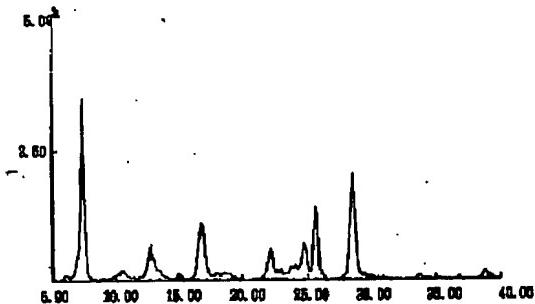
【図11】



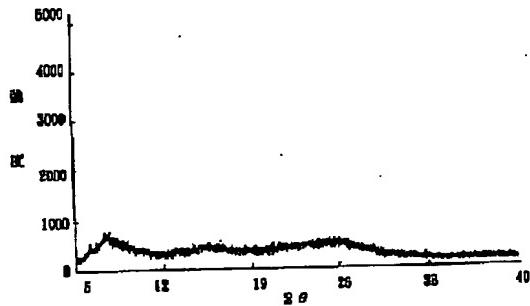
【図13】



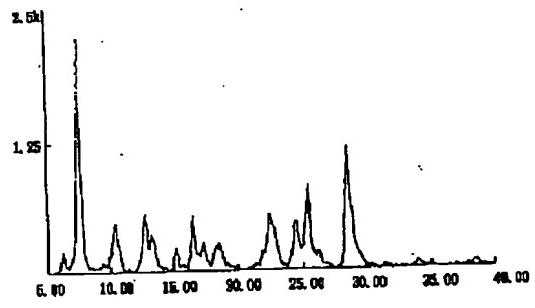
【図10】



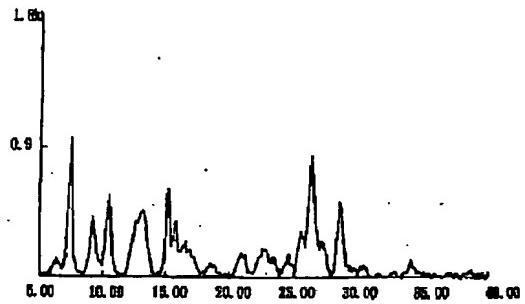
【図12】



【図14】



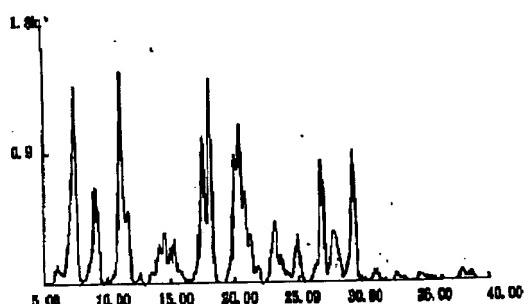
【図15】



(14)

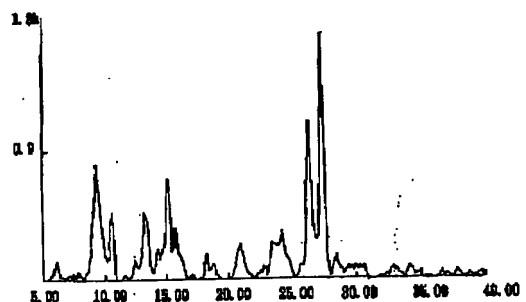
特開平4-372663

【図16】

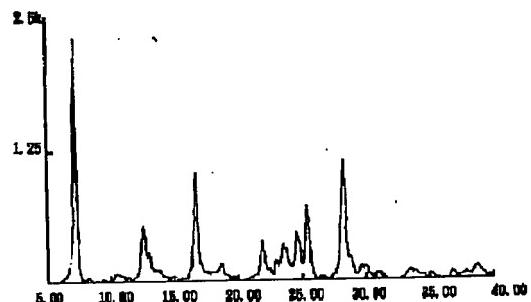


【図18】

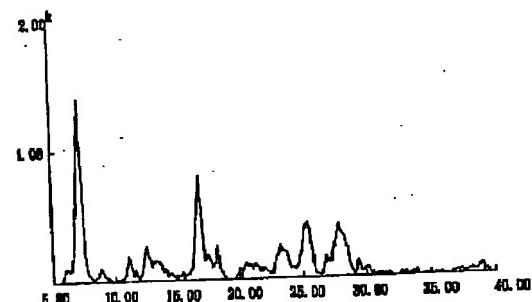
【図17】



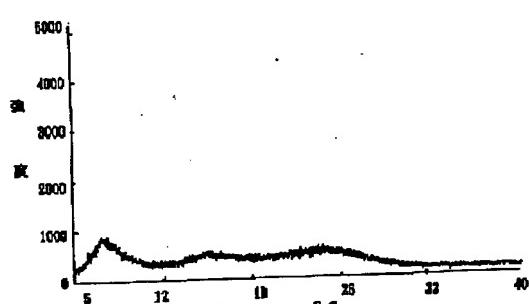
【図19】



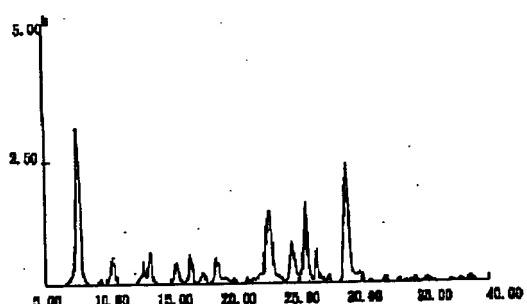
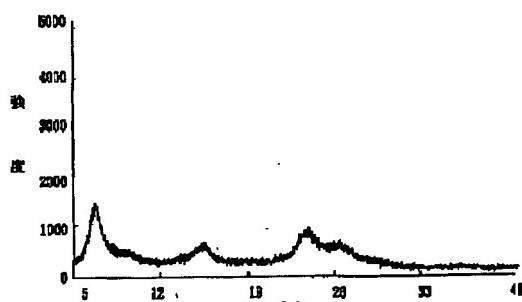
【図20】



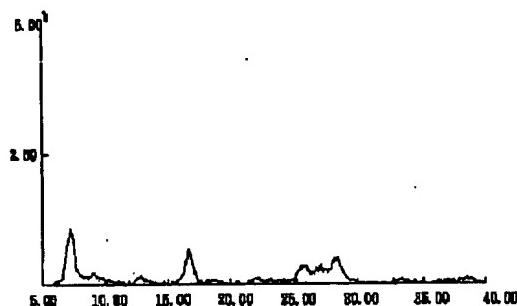
【図21】



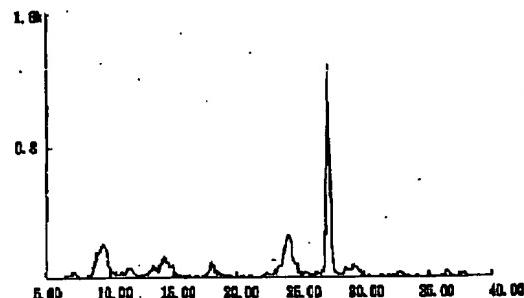
【図23】



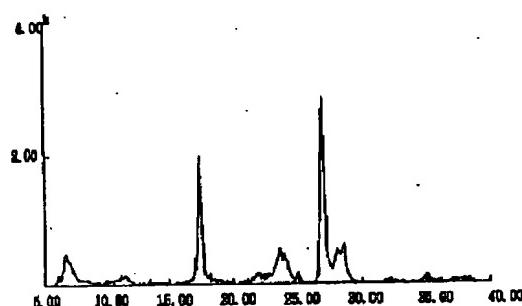
【図22】



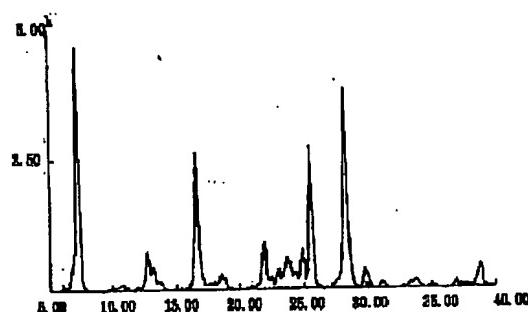
【図24】



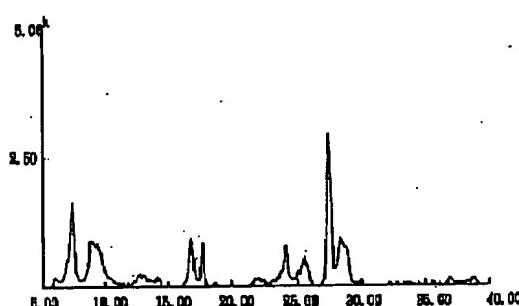
【図25】



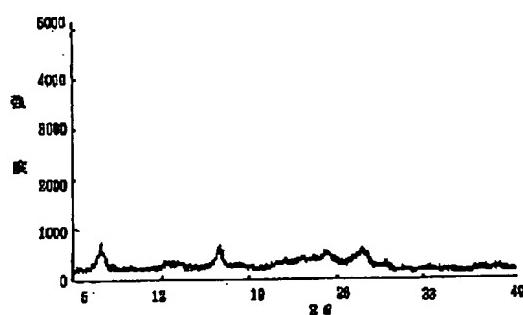
【図26】



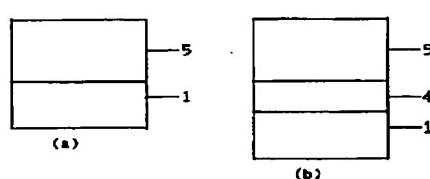
【図27】



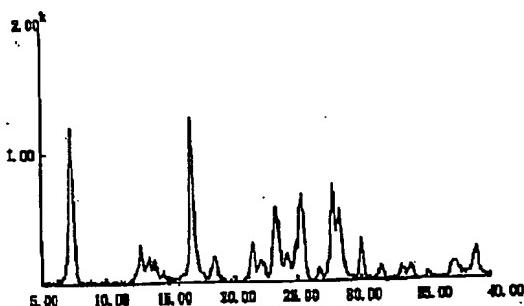
【図28】



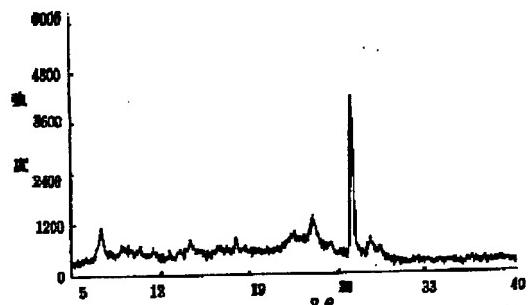
【図40】



【図29】

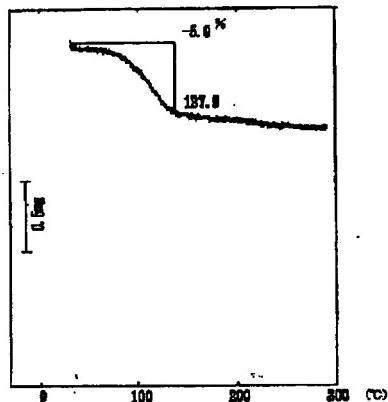


【図30】

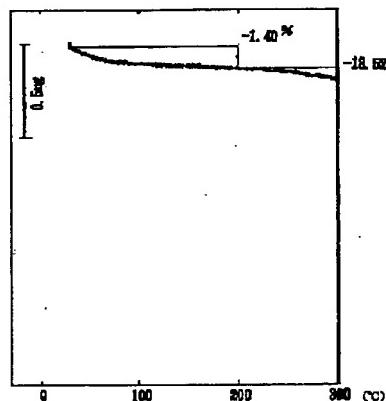
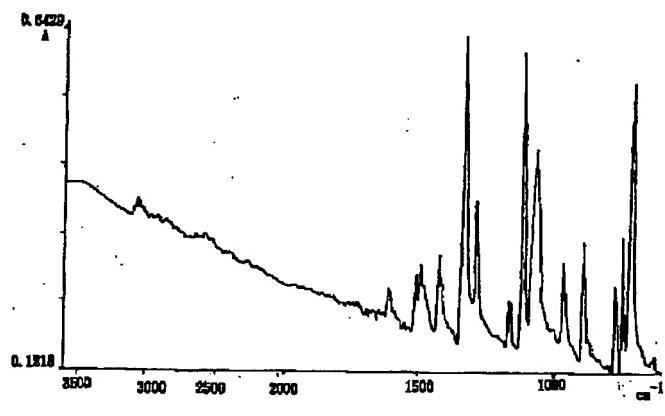


【図31】

【図32】

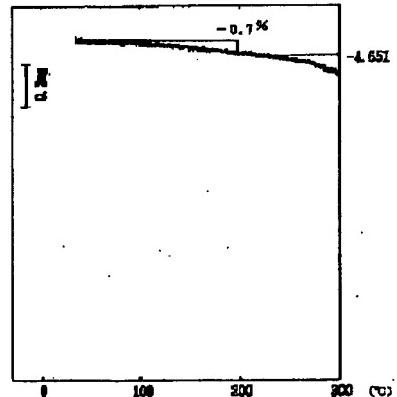
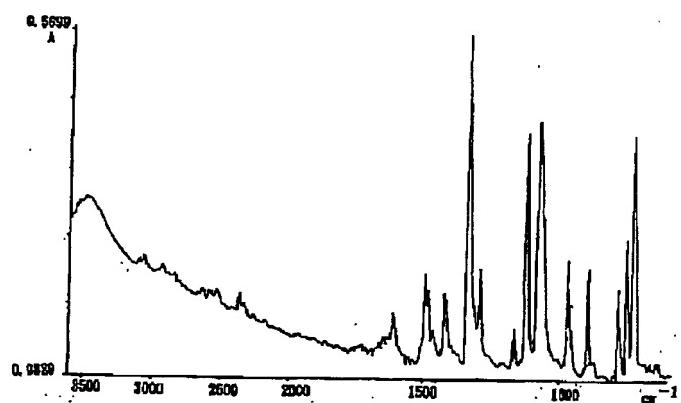


【図34】

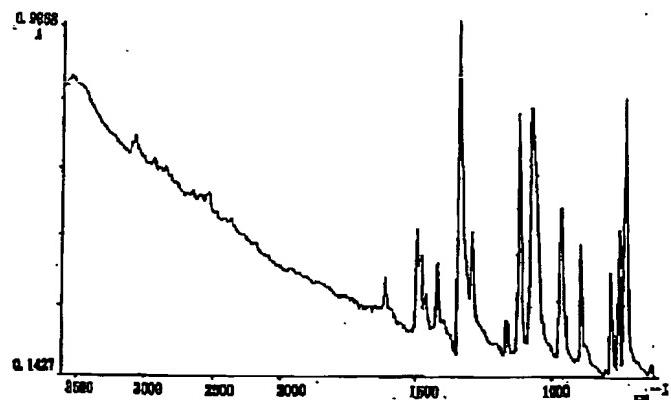


【図33】

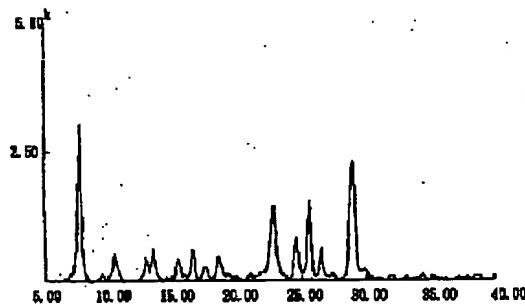
【図36】



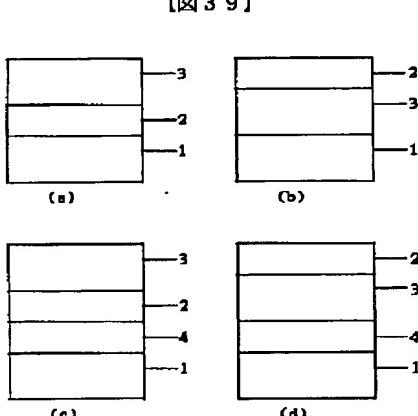
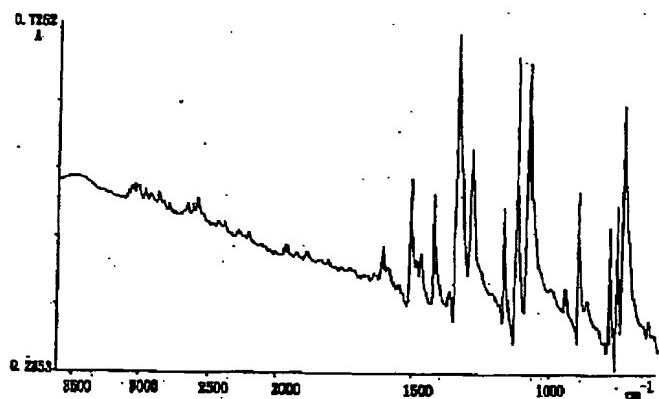
【図35】



【図38】



【図37】



フロントページの続き

(72)発明者 飯島 正和  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年(1997)6月17日

【公開番号】特開平4-372663

【公開日】平成4年(1992)12月25日

【年通号数】公開特許公報4-3727

【出願番号】特願平3-175789

【国際特許分類第6版】

C09B 47/04

G03G 5/06 371

【F I】

C09B 47/04 9356-4H

G03G 5/06 371 6956-2C

【手続補正書】

【提出日】平成8年10月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】図39および図40は、本発明の電子写真感光体の層構成を示す模式図である。図39(a)～(d)は、感光層が積層型構成を有する例であって、(a)においては、導電性支持体1上に電荷発生層2が形成され、その上に電荷輸送層3が設けられており、(b)においては、導電性支持体1上に電荷輸送層3が設けられ、その上に電荷発生層2が設けられている。また、(c)および(d)においては、導電性支持体1上に下引き層4が設けられている。また図40は、感光層が単層構造を有する例であって、(a)においては、導電性支持体1上に光導電層5が設けられており、(b)においては、導電性支持体1上に下引き層4がおよび光導電層5が設けられている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】本発明の電子写真感光体が、図39に記載のごとき積層型構造を有する場合において、電荷発生層は、上記オキシチタニウムフタロシアニン-ハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニン混合結晶、及び結着樹脂よりなる層に分散された構成を有する光導電層よりなる。その場合、電荷輸送材料と結着樹脂との配合比は、1:20～5:1、上記フタロシアニン混合結晶と電荷輸送材料との配合比は、1:10～10:1程度に設定するのが好ましい。電荷輸送材料及び結着樹脂は、上記と同様なものが使用され、上記と同様にして光導電層が形成される。

【手続補正3】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0020  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【0020】電子写真感光体が、図40に記載のごとき单層構造を有する場合においては、感光層は上記のオキシチタニウムフタロシアニン-ハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニン混合結晶が、電荷輸送材料及び結着樹脂よりなる層に分散された構成を有する光導電層よりなる。その場合、電荷輸送材料と結着樹脂との配合比は、1:20～5:

1、上記フタロシアニン混合結晶と電荷輸送材料との配合比は、1:10～10:1程度に設定するのが好ましい。電荷輸送材料及び結着樹脂は、上記と同様なものが使用され、上記と同様にして光導電層が形成される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

【表1】

実施例No.	用いた混合結晶	用いた溶剤	粉末X線回折図
実施例4	実施例1	モノクロロベンゼン	図6と同様
実施例5	実施例1	T H F	図6と同様
実施例6	実施例1	メチルエチルケトン	図6と同様
実施例7	実施例1	エチレングリコール	図7
実施例8	実施例1	D M F	図6と同様
実施例9	実施例1	水／モノクロロベンゼン=1／14	図6と同様
実施例10	実施例2	塩化メチレン	図8
実施例11	実施例2	モノクロロベンゼン	図9
実施例12	実施例2	T H F	図10
実施例13	実施例2	メチルエチルケトン	図10と同様
実施例14	実施例2	エチレングリコール	図11
実施例15	実施例2	D M F	図10と同様
実施例16	実施例2	水／モノクロロベンゼン=1／14	図9と同様

## 【手続補正5】

\* 【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0034】

【補正対象項目名】0034

【表2】

【補正方法】変更

\*

実施例No.	用いた混合結晶	用いた溶剤	粉末X線回折図
実施例20	実施例17	モノクロロベンゼン	図15
実施例21	実施例17	T H F	図14と同様
実施例22	実施例17	メチルエチルケトン	図14と同様
実施例23	実施例17	エチレングリコール	図16
実施例24	実施例17	D M F	図14と同様
実施例25	実施例17	水／モノクロロベンゼン=1／14	図17
実施例26	実施例18	塩化メチレン	図18
実施例27	実施例18	モノクロロベンゼン	図18と同様
実施例28	実施例18	T H F	図18と同様
実施例29	実施例18	メチルエチルケトン	図18と同様
実施例30	実施例18	エチレングリコール	図19
実施例31	実施例18	D M F	図18と同様
実施例32	実施例18	水／モノクロロベンゼン=1／14	図18と同様

## 【手続補正6】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0039】

【補正対象項目名】0039

【表3】

【補正方法】変更

比較例No.	用いた結晶	用いた溶剤	粉末X線回折図
比較例4	比較例1	塩化メチレン	図23
比較例5	比較例1	メチルエチルケトン	図23と同様
比較例6	比較例1	エチレングリコール	図7と同様
比較例7	比較例1	DMF	図23と同様
比較例8	比較例1	水／モノクロロベンゼン=1/14	図24
比較例9	比較例2	塩化メチレン	図6と同様
比較例10	比較例3	塩化メチレン	図25
比較例11	比較例3	モノクロロベンゼン	図26
比較例12	比較例3	THF	図26と同様
比較例13	比較例3	メチルエチルケトン	図26と同様
比較例14	比較例3	エチレングリコール	図27
比較例15	比較例3	DMF	図26と同様
比較例16	比較例3	水／モノクロロベンゼン=1/14	図26と同様

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

\* 【補正内容】

[0042]

[表4]

\*

比較例No.	用いた結晶	用いた溶剤	粉末X線回折図
比較例18	比較例17	塩化メチレン	図29
比較例19	比較例17	THF	図29と同様
比較例20	比較例17	エチレングリコール	図29と同様
比較例21	比較例17	DMF	図29と同様